

# 化学场对膨润土水-力特性影响研究进展

陈永贵<sup>1,2</sup>, 黄润秋<sup>2</sup>, 朱春明<sup>1</sup>, 叶为民<sup>1</sup>

(1. 同济大学 岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092;

2. 成都理工大学 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川 成都 650051)

**摘要:** 在阐述处置库近场化学环境的基础上从化学场对膨润土的膨胀力影响、渗透性影响、体变特性影响及模型研究 4 个方面回顾和总结了国内外的研究进展, 通过分析影响因素、作用机理以及研究中存在的问题指出当前研究中的不足, 并提出进一步研究的建议。

**关键词:** 处置库; 化学场; 缓冲/回填材料; 高压实膨润土; 水-力学性能

**中图分类号:** TU41

**文献标志码:** A

## Chemical Environment Effect on Hydro-mechanical Behaviour of Compacted Bentonite

CHEN Yonggui<sup>1,2</sup>, HUANG Runqiu<sup>2</sup>, ZHU Chunming<sup>1</sup>, YE Weimin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 650051, China)

**Abstract:** An analysis was first made of the chemical environment at near-field of deep geological repository. Then, the recent progresses in studies related to the chemical behavior of the compacted bentonite were summarized from four aspects including the effects of chemical conditions on the swelling pressure; the effects of chemical conditions on the permeability; the chemistry-induced volume change behavior; and the model studies. Finally, the major problems in current studies were pointed out and some hot topics in this field were proposed to study in the future.

**Key words:** repository; groundwater chemistry; backfill/buffer material; highly-compacted bentonite; hydro-mechanical behaviour

随着核工业的发展, 如何安全有效处置大量的高放射性核废物成为急需解决的课题. 国际上主要倾向于采用多屏障处置库对核废物进行深地质埋藏, 以防止放射性核素向外泄露与迁移, 达到与人类生存环境隔离的目的。

作为多屏障处置库中的重要组成部分, 缓冲/回填材料起到维护处置库结构稳定的工程屏障、阻止地下水渗流的水力屏障、阻滞核素迁移的化学屏障以及扩散核辐射热等关键作用. 20 世纪 70 年代末, 瑞典科学家 Pusch<sup>[1]</sup> 经过对黏土矿物的比较、分析和一系列试验研究认为以蒙脱石为主要成分的高压实膨润土具备上述多重屏障功能, 是最适合的人工屏障缓冲/回填材料. 随后, 法国、美国、比利时等国科学家通过大量试验研究, 都选择膨润土作为处置库的缓冲/回填材料<sup>[2-5]</sup>. 高压实膨润土作为缓冲/回填材料的设计功能是, 高吸水膨胀性可密封各种施工缝隙并缓冲围岩压力, 低水力渗透性能有效阻碍地下水渗流、核素迁移, 降低辐射物的扩散, 成为一道阻滞辐射物扩散的化学屏障<sup>[6]</sup>. 由此可见, 水-力学特性对高压实膨润土工程屏障功能的发挥起着至关重要的作用。

膨胀力、渗透系数和胀缩变形量作为膨润土水-力学性能评价的主要指标已经得到相当多学者的重视, 并在干密度、蒙脱石含量、吸力等影响条件下进行了大量试验研究<sup>[6-11]</sup>. 在此基础上, 考虑处置库近场化学环境条件的影响研究更切合工程实际, 对处置库建设及长期稳定性预测都具有重要意义. 本文基于已有研究成果, 对处置库化学场对作为缓冲/回填材料的高压实膨润土膨胀力、渗透性和体变性能的影响进行了归纳总结, 以便为今后对缓冲/回填材料的化学屏障功能开展科学研究提供借鉴。

收稿日期: 2013-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(41272287); 地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室开放课题(SKLGP2013K004); 上海市浦江人才支持计划(13PJJD029)

第一作者: 陈永贵(1976—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为环境地质和非饱和土力学. E-mail: cyg@tongji.edu.cn

## 1 处置库近场化学环境

实际的处置库运营过程中,近场化学条件十分复杂.在处置库围岩与缓冲/回填材料之间、围岩与地下水之间以及混凝土结构与围岩之间的长期作用过程中,部分矿化物质逐渐溶解并进入地下水,形成具有一定化学成分的地下水溶液<sup>[12]</sup>;同时,处置库内混凝土结构在地下水入渗作用下发生衰解而产生高碱性溶解物,可形成高碱性孔隙水<sup>[13]</sup>.同时,在围岩中地下水侵入与库内衰变热的共同作用下,高压实膨润土遭受长期的干湿循环作用<sup>[14]</sup>,导致地下水化学浓度反复变化,见图1.目前,我国已确定甘肃省北山作为高放废物处置库预选区,该区地下水属于微咸水,总溶解固体(TDS)质量浓度变化范围较大,大多在  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  以上,最大可达  $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,主要化学相为  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4\text{—Na}$ ,其次为  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_4\text{—Na} \cdot \text{Ca}$  <sup>[15]</sup>.

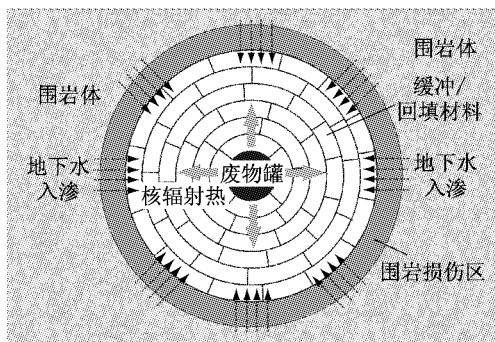


图1 深地质处置库近场示意

Fig.1 Conceptual model for high-level radioactive waste disposal

另一方面,在处置库建设与运营过程中,含有一定化学物质的地下水向库内渗透,与膨润土块体接触后发生相互作用,使蒙脱石逐渐溶解,引起膨润土中孔隙水化学成分及孔隙结构的改变<sup>[16]</sup>.对膨润土的低渗透性能和高膨胀性能具有很大的破坏性,导致缓冲/回填材料的水-力学性能发生衰变,甚至有可能致使缓冲/回填材料完全开裂失效,最终威胁整个处置库系统安全.

## 2 化学场对膨润土膨胀力的影响

国际上许多学者利用模拟渗滤液研究了近场地下水化学成分对高压实膨润土膨胀力的影响.与蒸馏水入渗相比,溶液的化学成分对膨胀力具有一定的衰减作用,衰减程度与入渗液的化学环境(浓度、

化合价、pH 值等)、膨润土性质(类型、蒙脱石含量)以及外部应力条件等因素有关<sup>[16-19]</sup>.

### 2.1 影响因素

溶液的化学成分是影响高压实膨润土膨胀力的主要因素之一.基于对 MX-80 膨润土与 8 种不同浓度溶液(见表1)的膨胀力试验,Herbert 等<sup>[16]</sup>观测到蒸馏水条件下膨润土的膨胀力最大( $>4 \text{ MPa}$ ),低离子浓度溶液条件下次之(约  $2 \sim 3 \text{ MPa}$ ),高盐分溶液条件下膨胀力最小( $<1 \text{ MPa}$ ),结果见图2,图中  $P_{\text{end}}$  为最终膨胀力.

表1 膨胀力试验中入渗液质量浓度

Tab.1 Chemical composition of the solutions used in the bentonite/water interaction experiments  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

溶液名称	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^+$	$\text{Ca}^+$	$\text{Cl}^-$
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—
Äspö	1.4	0.01	0.07	0.6	3.9
YCP	1.7	5.0	—	0	—
Opalinus	5.6	0.06	0.4	0.9	10.7
NaCl cement	99.8	25.3	—	0.9	196.8
NaCl	126.9	0.1	—	—	191.0
IP21 cement	14.8	24.5	57.8	21.5	265.1
IP21	9.0	14.4	87.9	0	268.8

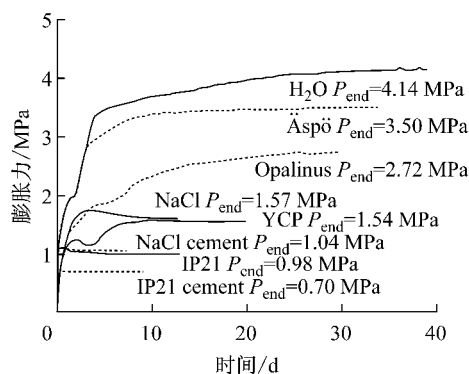


图2 入渗液质量浓度对 MX80 膨润土膨胀力的影响<sup>[16]</sup>

Fig.2 Swelling pressure measurements of MX80 bentonite equilibrated with different solutions<sup>[16]</sup>

Karnland 等<sup>[17]</sup>测量  $\text{NaCl}/\text{NaOH}$  溶液和饱和  $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液入渗后高压实 MX-80 膨润土、纯钠基和纯钙基膨润土的膨胀力,发现低 pH 值的  $\text{NaOH}$  溶液和饱和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液对膨胀力没有影响;而高 pH 值  $\text{NaOH}$  溶液和高浓度的  $\text{NaCl}$  溶液明显削弱 MX-80 和纯钠基膨润土的膨胀力.

Castellanos 等<sup>[18]</sup>在不同应力作用下研究了蒸馏水和不同浓度盐溶液对不同干密度的 FEBEX 高压实膨润土膨胀力的影响,发现在干密度  $1.4 \sim 1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  范围内,低盐度的花岗岩水 ( $0.004 \text{ mol} \cdot$

$L^{-1}$ )对膨胀力几乎没有影响;高盐度溶液入渗时,膨胀力显著减少;并且在高应力条件下,盐浓度对膨胀力的影响程度减小。

Komine 等<sup>[19]</sup>用人工合成海水(含有  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ )对 5 种常见膨润土(Kunigel-VI, Volclay, Kunibond, Neokunibond 及 MX-80)进行了膨胀力试验,结果发现合成海水的化学成分导致膨润土的最大膨胀力减小(小于去离子水对应的最大膨胀力),且合成海水的成分对不同类型的膨润土产生的影响存在差异。

由此可见,高压实膨润土的膨胀力受到入渗液化学环境和膨润土应力条件的影响。一般来说,低浓度下影响较弱,随着浓度的升高,影响程度加大;同一浓度下,膨润土中蒙脱石的含量越高,影响程度越大;不同类型的溶液对钙基或者钠基膨润土的影响程度也存在差异。

## 2.2 影响机理

膨润土的膨胀力与晶体膨胀和双电层膨胀有关。晶体膨胀是由矿物层之间的可交换阳离子( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ )的水化作用引起,阳离子充分水化后,扩散双电层斥力逐渐变成主要膨胀机制<sup>[20-21]</sup>。

盐溶液入渗时,表面络合和离子交换反应使得蒙脱石表面的可交换阳离子发生改变,水化性能减弱,蒙脱石表面吸附水的层厚减小,膨胀势减小。阳离子交换反应主要受控于黏土矿物的交换量<sup>[22]</sup>,并与阳离子半径、化合价和相对丰度有关。相同条件下,阳离子的化合价高,替换率高;化合价相同的阳离子,替换率随着阳离子的尺寸增加而增加<sup>[23]</sup>。常见离子的交换能力由强到弱依次为: $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ <sup>[22]</sup>。膨润土中最常见的交换阳离子有  $Na^+$  和  $Ca^{2+}$ <sup>[24]</sup>。同时,根据扩散双电层理论,盐溶液入渗会导致扩散双电层(DDL)厚度减小,斥力减弱,从而膨胀力降低<sup>[18]</sup>。

碱性溶液使膨润土膨胀力减小的主要原因是蒙脱石矿物发生溶解并析出非膨胀矿物,进而膨胀势减弱<sup>[17]</sup>。而当干密度较高时,层间孔隙变小,少量的吸附水不足以形成 DDL<sup>[25]</sup>。此时,膨胀力主要受晶体膨胀的支配,可交换阳离子是控制土-水相互作用的关键要素<sup>[26]</sup>,而双电层斥力贡献很少。

## 3 化学场对膨润土渗透性的影响

由于溶液中高价阳离子与膨润土间的离子交换以及膨润土中的蒙脱石会被碱性溶液溶解而导致膨

润土微观结构发生变化等原因,入渗液的化学成分明显改变膨润土的渗透性能。对此,众多学者进行了大量的研究工作,结果表明,入渗液对膨润土渗透性能影响的主要因素有阳离子类型、浓度和 pH 值等<sup>[18,27-28]</sup>。

### 3.1 影响因素

Castellanos 等<sup>[18]</sup>分别对 MX-80 和 FEBEX 膨润土进行了盐溶液和去离子水的渗透性试验,结果表明,与去离子水入渗时的渗透系数相比,盐溶液入渗时的渗透系数增加 0.5~2.0 倍(图 3),盐度越高渗透系数越大,尤其在以  $Na^+$  为主要阳离子的渗透溶液和低应力水平条件下渗透系数增加更加明显。Villar<sup>[29]</sup>针对不同干密度的高压实 MX80 膨润土进行了盐水和去离子水渗透试验,结果显示质量分数为 0.5% 的盐水入渗时的渗透系数比去离子水时高 135%(图 4)。盐溶液入渗导致膨润土渗透系数的增加可能是由于膨润土的微结构发生了变化<sup>[21]</sup>。

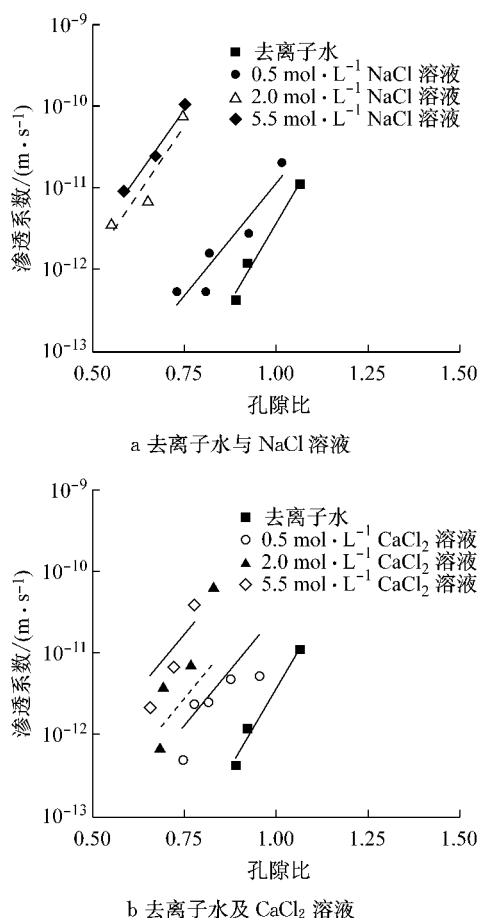


图 3 FEBEX 膨润土在不同孔隙比和入渗液条件下的渗透系数<sup>[18]</sup>

Fig.3 Water permeability obtained from compression tests as a function of void ratio and salinity of the permeant<sup>[18]</sup>

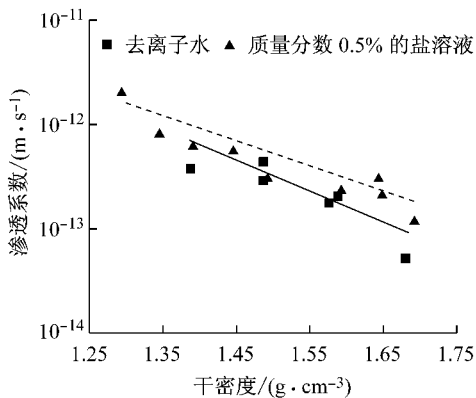


图4 不同试验条件下MX-80膨润土渗透系数<sup>[29]</sup>

Fig.4 Results of the hydraulic conductivity tests with compacted MX-80 as a function of the kind of permeant<sup>[29]</sup>

Studds等<sup>[30]</sup>通过在Wyoming钠基膨润土中分别通入去离子水以及不同浓度的氯盐溶液,发现渗透系数随着盐浓度的增加而增加。Pusch<sup>[31]</sup>研究了盐度对弱膨润土(蒙脱石质量分数为45%)渗透性的影响,盐度从零增加到20%时,渗透系数增加2倍,且 $\text{Na}^+$ 溶液比 $\text{Ca}^{2+}$ 溶液对渗透性的影响更大。Souli等<sup>[32]</sup>试验发现 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Zn}^{2+}$ 溶液的渗透系数是水渗透系数的1.6倍,微观结构研究显示 $\text{Zn}^{2+}$ 溶液渗透后膨润土中层间孔隙和集合体内孔隙减少,而集合体间孔隙增多,最终导致宏观上渗透系数增大。

Andrew等<sup>[33]</sup>研究了不同pH值(9,12)条件下硅离子和钙离子对钠基膨润土渗透性的影响。结果显示,仅改变溶液pH值时,钠基膨润土的渗透系数和渗透率仅发生微小改变;而在碱性溶液中加入少量的钙离子和硅离子时,随着溶液pH值增加钠基膨润土渗透系数明显增大。

### 3.2 影响机理

已有研究表明,高压实膨润土的渗透性能会随着入渗液浓度的增加而增大。根据扩散双电层理论,双电层厚度与离子价以及离子浓度的平方根成反比。随着渗流溶液盐浓度的增加,膨润土中的结合水含量下降,使得DDL厚度减小,有效孔隙率增大,导致渗透性增大<sup>[30]</sup>。同时,随着渗流溶液盐浓度增大,膨润土内部的胶体结构发生坍塌,絮凝形成独立的集合体,导致土颗粒间水流通道的尺寸增大,进而液体流量增大,膨润土的渗透性增强<sup>[34]</sup>。渗透溶液的黏滞性也随其化学组成而发生相应变化,并影响其渗透性能。在pH值较高时,蒙脱石发生溶解,膨润土中非膨胀矿物的含量相对增加,持水能力减弱,从而渗透性增加。

## 4 化学场对膨润土体变特性的影响

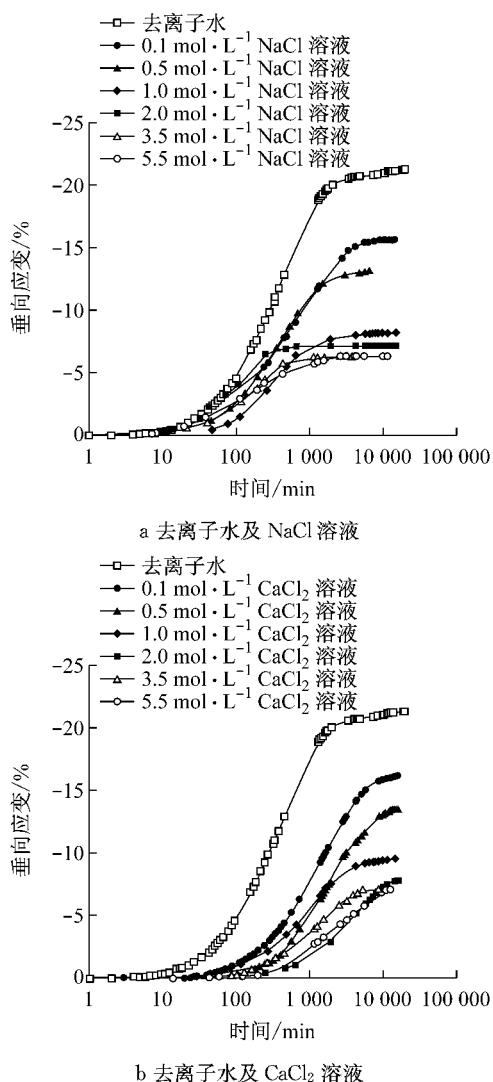
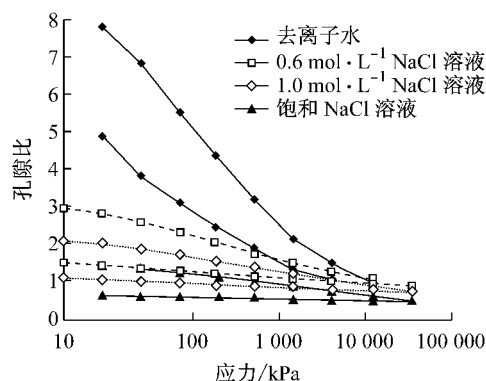
与去离子水相比,盐溶液渗入高压实膨润土后,膨胀应变有减小趋势,且随浓度的增加膨胀应变不断减小,整个过程受控于基质吸力的消散比(与孔隙尺寸有关)和盐离子的扩散及吸附-解吸附过程。

### 4.1 试验研究

Musso等<sup>[35-36]</sup>研究发现,膨润土在NaCl溶液和水循环过程中,其固结和膨胀变形是可逆的,剪切强度甚至有提高的趋势;但是在KCl溶液和 $\text{CaCl}_2$ 溶液与水溶液循环时,膨润土固结和膨胀变形则不可逆。NaCl溶液渗透时,FEBEX膨润土试样在不同应力条件下的化学固结均可在14d内完成,固结应变均约为5%;固结完成后改用去离子水渗透时,试样迅速膨胀,但膨胀量超过了之前的固结变形量,且轴向应力越大膨胀量越小。秦冰等<sup>[37]</sup>在膨胀试验中将浸泡液体由NaCl溶液调整为去离子水时发现会引起渗析膨胀,而由去离子水换成NaCl溶液会引起渗析固结。这主要是因为蒙脱石中某些离子交换反应是可逆的,由此引起的土体化学变形可逆;而某些离子交换反应不可逆,这类化学作用引起的土体变形则不可逆。由此可见,当盐溶液中的阳离子与膨润土中的平衡阳离子相同,则化学作用引起的土体变形可逆;若盐溶液中的阳离子与膨润土中的平衡阳离子不同,在渗透过程中发生不可逆离子交换,那么由此引起的土体变形就不可逆。

Castellanos等<sup>[18]</sup>在不同垂直荷载下用低盐度和高盐度溶液对FEBEX压实膨润土进行了膨胀变形试验。结果见图5,随着入渗液浓度的增加膨胀量减小,而固结速率加大。这是由于盐扩散进入黏土颗粒引起渗透固结,不仅减小主膨胀,并且抵消和阻止次膨胀<sup>[38]</sup>。在高垂直荷载、高密度下,溶液浓度对膨胀量的影响明显减弱。因为,黏土的体变特性与矿物成分、孔隙液成分和应力状态有关<sup>[39]</sup>。此外,在相同浓度下, $\text{CaCl}_2$ 溶液入渗的试样膨胀量略大于NaCl入渗的试样。

同时,外部荷载变化对膨润土性质的影响也与孔隙液成分有关,特别是其可交换阳离子的类型。体变会随着孔隙液离子势的增加或者介电常数的减少而减少<sup>[40]</sup>。Di Maio等<sup>[39]</sup>在高盐浓度条件下研究了NaCl溶液对Ponza膨润土压缩性的影响,研究表明孔隙液体成分对压缩性的影响程度几乎相当于矿物成分和应力状态的影响程度(图6)。

图 5 不同盐对膨胀应变的影响<sup>[18]</sup>Fig. 5 Evolution of swelling strains during wetting with different solutions<sup>[18]</sup>图 6 NaCl 溶液入渗时 Ponza 膨润土固结曲线<sup>[39]</sup>Fig. 6 Oedometer curves for the Ponza bentonite reconstituted with and immersed in NaCl solutions at various concentrations<sup>[39]</sup>

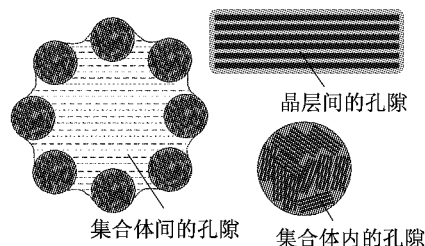
Barbour 等<sup>[41]</sup>曾假定化学固结应变与溶液浓度呈线性关系,虽然计算得到的有效扩散系数与试验

结果一致,但尚未考虑扩散双电层效应的影响,有待进一步研究。

## 4.2 影响机理

事实上,当土体中孔隙水存在化学浓度梯度或者化学成分发生变化时,矿物颗粒间发生离子交换,并可能伴随矿物的相态转变,导致膨润土微观结构变化,引起相应的水-力学性能变化。

Bouchelaghem 等<sup>[42]</sup>从不同尺度上把组成膨润土的结构体分为晶层、颗粒体和集合体,把膨润土中的孔隙分为晶层间孔隙、集合体内孔隙和集合体间孔隙(图 7)。微观(microscopic scale)上,晶层之间的距离取决于插入原子的价数、尺寸和水化程度,其中水化程度跟离子浓度有关,并影响土体的渗透性能<sup>[43]</sup>;细观(mesoscopic scale)上,溶液的离子强度决定了颗粒体间的电化学排斥力,并在微观上影响渗透力(化学浓度梯度);宏观(macroscopic scale)上,当孔隙溶液浓度增加,电化学排斥力降低或消失,使集合体结构重新排列,集合体间的距离减小,产生化学固结,体变性能发生衰变<sup>[44]</sup>。

图 7 膨润土孔隙结构示意图<sup>[42]</sup>Fig. 7 Multi-scale representation of bentonite<sup>[42]</sup>

## 5 模型研究

### 5.1 本构模型

许多学者探讨了化学效应影响下的膨胀土水-力学本构模型<sup>[45-48]</sup>,一般通过扩散双电层模型解释化学场对膨润土特性的影响。膨润土干密度较低以及溶液的盐浓度较低时,可以运用扩散双电层理论很好解释试验现象。但是,当压实膨润土干密度较大,孔隙的平均直径小于双电层厚度值的 2 倍时,孔隙水的存在方式未知。因此,扩散双电层理论的应用具有局限性<sup>[39,45]</sup>。Karnland<sup>[46]</sup>对 MX-80 膨润土在不同质量浓度 NaCl 溶液条件下应用双电层模型,指出在 NaCl 质量分数大于 0.5% 时,预测膨胀力是非常有限的。Zhang 等<sup>[47]</sup>认为电解质浓度的影响是不能通过双电层理论定量描述的,可以通过蒙脱石颗粒周围水化壳的分裂来解释膨胀的减少。

Gens 等<sup>[48]</sup>提出了描述膨胀土增湿过程的双结构膨胀模型,随后 Guimaraes<sup>[49]</sup>在考虑化学效应的基础上对其进行了改进,建立了 BExCM 模型. 2002 年 Loret 等<sup>[50]</sup>提出了饱和均匀性膨胀土的化-力弹塑性本构模型,可描述纯钠基膨润土在化学加载和化力耦合过程中的典型试验现象; Gajo 等<sup>[51]</sup>在此基础上考虑土中含有不同的离子和溶液,建立了饱和膨胀土的电-化-力耦合本构模型. Chen 等<sup>[52]</sup>将处置库中膨润土视为各向同性多孔弹性介质,提出了类似 Biot 方程的化学-渗流-力学耦合固结模型. Dominianni 等<sup>[53]</sup>采用水力传导系数、有效化学渗透系数 (chemico-osmotic efficiency coefficient)、渗透有效扩散系数描述离子溶液在膨润土中的运移行为,并通过一定浓度的 NaCl 溶液渗透试验测得了这些参数,建立了相应的化学-渗流-力学耦合本构模型. Guimaraes 等<sup>[54]</sup>在现有膨润土双层结构模型的基础上考虑离子含量和阳离子交换作用对膨胀土微观结构的影响,建立了相应的化学-力学模型. 该模型可成功模拟不同化学-力学加载路径下饱和膨润土的渗透特性以及不同溶液浓度下非饱和膨润土的水化试验特性. 武文华等<sup>[55]</sup>、曹雪山<sup>[56]</sup>、孙德安<sup>[57]</sup>针对非饱和膨胀土的水-力学特性提出了相应的弹塑性本构模型,谢云等<sup>[58]</sup>以非饱和土的非线性模型为基础,通过对土性参数的修正和考虑温度本身引起的土的变形建立了考虑温度效应的重塑非饱和膨胀土的本构模型. 刘泽佳等<sup>[59]</sup>在描述非饱和土力学本构行为的 Gens-Alonso 模型的基础上结合化学浓度对前固结压力的软化公式并考虑了化学浓度对黏聚力的软化作用,建立了描述非饱和土化-水-力 (C-H-M) 耦合行为的本构模型. 到目前为止,这些模型很难反映出膨润土的微观结构控制着水和化学物质的运移过程以及决定着其物理化学特性的微观机制和化学机理.

## 5.2 数值计算

化学-力学-渗流耦合现象大量存在于岩土体材料中,当孔隙化学物质浓度发生变化时,作为缓冲/回填材料的膨润土等特殊土体就会表现出体积胀缩的力学行为,甚至发生不可逆的塑性变形. 这一问题的研究关键是建立合适的化学-力学耦合本构模型,并对其耦合行为进行数值模拟. 刘泽佳等<sup>[59]</sup>建立了描述非饱和土 C-H-M 耦合行为的本构模型,对包括 C-H-M 本构关系、流体流动和污染物传输的控制方程的平衡方程组进行有限元离散,并采用此非饱和土 C-H-M 耦合行为的数值模型对非饱和土中

C-H-M 耦合过程进行了模拟,数值结果显示了不同浓度作用下土体体积变化量和应力状态比单纯的力学响应有较大的提高. Zheng 等<sup>[60]</sup>对 FEBEX 试验现场中的膨润土建立了热-水-化学耦合模型,计算得到的温度、相对湿度和含水量与实测值吻合较好,但无法模拟加热器-膨润土以及膨润土-花岗岩界面处的溶液浓度,推测出的  $\text{HCO}_3^-$  浓度和 pH 值数据也无法利用盐分传输理论解释. 周雷等<sup>[61]</sup>基于 Hueckel 的饱和黏土化学-塑性本构模型和 Gallipoli 提出的非饱和土弹塑性本构模型提出了一个新的非饱和多孔介质的化学-塑性本构模型并建立了该模型的隐式积分算法,算法中考虑了化学软化和非饱和和吸力的影响. 在已有的非饱和多孔介质有限元分析程序平台上进行了程序研发,对孔隙水中化学污染物浓度变化对非饱和土力学行为的影响进行数值模拟,使所研制的程序能够进行岩土工程问题的化学-力学耦合非线性分析.

## 6 结语及展望

近年来,尽管针对处置库近场化学条件对膨润土水-力特性的影响研究已经取得了一些成果,为今后进一步研究奠定了基础,但目前的研究多数只考虑单一变量的影响,针对处置库多场多相耦合条件下的研究较少. 机理研究方面,主要从土颗粒结构和电化学角度进行了研究,而从多尺度分析微观结构变化并对水-力特性开展评价的研究较少,微观机制和化学机理的研究也缺乏系统性. 为此,提出进一步研究的建议:

(1) 化学循环研究. 考虑地下水与衰变热的共同作用引起的浓度变化,对化学浓度、离子类型循环作用下缓冲材料的水-力学性能进行研究.

(2) 耦合模型研究. 考虑传统热、水、力耦合模型基础上研究化学场中高压实膨润土的水-力学衰变规律,建立损伤模型并验证试验结果.

(3) 时间效应研究. 研究化学影响下缓冲材料的水-力学的长期性能,这对处置库的安全评估具有重要意义.

## 参考文献:

- [1] Pusch R. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive waste products[J]. Nuclear Technology, 1979, 45(2): 153.
- [2] Dixon D, Chandler N, Graham J, et al. Two large-scale sealing

- tests conducted at atomic energy of Canada's underground research laboratory: the buffer-container experiment and the isothermal test[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2002, 39(3): 503.
- [3] Nakashima Y. Nuclear magnetic resonance properties of water-rich gels of Kunigel-V1 bentonite[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2004, 41(10): 981.
- [4] Lloret A, Villar M V. Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted "FEBEX" bentonite[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2007, 32(8/14): 701.
- [5] Hurel C, Marmier N. Sorption of europium on a MX-80 bentonite sample: experimental and modeling results[J]. *Journal of Radioanal Nuclear Chemistry*, 2010, 284(1): 225.
- [6] Komine H. Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites[J]. *Engineering Geology*, 2004, 71(3/4): 265.
- [7] Pusch R. Mineral-water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1982, 19(3): 381.
- [8] Xu Y F, Matsuoka H, Sun D A. Swelling characteristics of fractal-textured bentonite and its mixtures[J]. *Applied Clay Science*, 2003, 22(4): 197.
- [9] Shirazi S M, Kazama H, Salman F A, et al. Permeability and swelling characteristics of bentonite[J]. *International Journal of the Physical Sciences*, 2010, 5(11): 1647.
- [10] 叶为民, SCHANZ T, 钱丽鑫, 等. 高压实高庙子膨润土 GMZ01 的膨胀力特征[J]. *岩石力学与工程学报*, 2007, 26(增2): 3861.  
Ye Weimin, Schanz T, Qian Lixin, et al. Swelling characteristics of compacted GMZ01 bentonite[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2007, 26(S2): 3861.
- [11] 叶为民, 钱丽鑫, 陈宝, 等. 侧限状态下高压实高庙子膨润土非饱和渗透性的试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2009, 31(1): 105.  
YE Weimin, QIAN Lixin, CHEN Bao, et al. Laboratory test on unsaturated hydraulic conductivity of densely compacted Gaomiaozi Bentonite under confined conditions[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2009, 31(1): 105.
- [12] Liu J, Neretnieks I. Physical and chemical stability of the bentonite buffer[R]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2006.
- [13] Berner U R. Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment[J]. *Waste Management*, 1992, 12(2/3): 201.
- [14] Ye W M, Cui Y J, Qian L X, et al. An experimental study of the water transfer through confined compacted GMZ bentonite[J]. *Engineering Geology*, 2009, 108(3/4): 169.
- [15] 郭永海, 杨天笑, 刘淑芬. 高放废物处置库甘肃北山预选区水文地质特征方法学研究[J]. *铀矿地质*, 2001, 17(3): 14.  
GUO Yonghai, YANG Tianxiao, LIU Shufen. Hydrogeological characteristics of Beishan preselected area, Gansu Province for China's high-level radioactive waste repository[J]. *Uranium Geology*, 2001, 17(3): 14.
- [16] Herbert H J, Kasbohm J, Sprenger H, et al. Swelling pressures of MX-80 bentonite in solutions of different ionic strength[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2008, 33: 327.
- [17] Karnland O, Olsson S, Nilsson U. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials[R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2006.
- [18] Castellanos E, Villar M V, Romero E, et al. Chemical impact on the hydro-mechanical behavior of high-density FEBEX bentonite[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2008, 33: 516-526.
- [19] Komine H, Yasuhara K, Murakami S. Swelling characteristics of bentonites in artificial seawater[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2009, 46(2): 177.
- [20] Bradbury M H, Baeyens B. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 61: 329.
- [21] Suzuki S, Prayongphan S, Ichikawa Y, et al. In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution[J]. *Applied Clay Science*, 2005, 29: 89.
- [22] Mata C. Hydraulic behaviour of bentonite based mixtures in engineered barriers: the backfill and plug test at the ÄspöHRL (Sweden) [D]. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2003.
- [23] Laine H, Karttunen P. Long-term stability of bentonite[R]. Helsinki: Posiva Oy, 2010.
- [24] Fernández A M, Baeyens B, Bradbury M, et al. Analysis of the pore water chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2004, 29: 105.
- [25] Pusch R, Yong R N. Microstructure of smectite clays and engineering performance[M]. London and New York: Taylor & Francis, 2006.
- [26] Abdullah W S, Al-Zou'bi M S, Alshibli K A. On physicochemical aspects of compacted clay compressibility[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1997, 34: 551.
- [27] Mishra A K, Ohtsubo M, Li L, et al. Effect of salt concentrations on the permeability and compressibility of soil-bentonite mixtures[J]. *Journal of the Faculty of Agriculture Kyushu University*, 2005, 50(2): 837.
- [28] Liu L C. Permeability and expansibility of sodium bentonite in dilute solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 358(1/3): 68.
- [29] Villar M V. Thermo-hydro-mechanical characterization performed at CIEMAT in the context of the prototype project[R]. Madrid: CIEMAT, 2005.
- [30] Studds P G, Stewart D I, Cousens T W. The effects of salt solutions on the properties of bentonite-sand mixtures[J]. *Clay Minerals*, 1998(33): 651.
- [31] Pusch R. Experimental study of the effect of high porewater salinity on the physical properties of a natural smectitic clay[R]. Stockholm: SKB Technical Report, 2001.
- [32] Souli H, Fleureau J M, Trabelsi Ayadi M, et al. Physicochemical analysis of permeability changes in the presence of zinc[J]. *Geoderma*, 2008, 145(1/2): 1.
- [33] Kinsela S A, Tjitradjaja A, Collins N R, et al. Influence of calcium and silica on hydraulic properties of sodium montmorillonite assemblages under alkaline conditions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 366.

- [34] Villar M V. Infiltration tests on a granite/bentonite mixture: influence of water salinity[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 31(1/2): 96.
- [35] Musso G, Romero Morales E, Gens A, et al. The role of structure in the chemically induced deformations of FEBEX bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2003, 23(1/4): 229.
- [36] Di Maio C. Exposure of bentonite to salt solution: osmotic and mechanical effects[J]. *Géotechnique*, 1996, 46(4): 695.
- [37] 秦冰, 陈正汉, 刘月妙, 等. 高庙子膨润土的胀缩变形特性及其影响因素研究[J]. *岩土工程学报*, 2008, 30(7): 1005.  
QIN Bing, CHEN Zhenghan, LIU Yuemiao, et al. Swelling-shrinkage behaviour of Gaomiaozhi bentonite [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2008, 30(7): 1005.
- [38] Rao S M, Thyagaraj T, Thomas H R. Swelling of compacted clay under osmotic gradients[J]. *Géotechnique*, 2006, 56(10): 707.
- [39] Di Maio C, Santoli L, Schiavone P. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state[J]. *Mechanics of Materials*, 2004, 36(5/6): 435.
- [40] Sridharan A. Engineering behaviour of fine grained soils[J]. *Indian Geotechnical Journal*, 1991, XXI(1): 1.
- [41] Barbour S L, Fredlund D G. Mechanisms of osmotic flow and volume changes in clay soils [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1989, 26(4): 551.
- [42] Bouchelaghem F, Jozja N. Multi-scale study of permeability evolution of a bentonite clay owing to pollutant transport part I: model derivation[J]. *Engineering Geology*, 2009, 108(1/2): 119.
- [43] Mohan K K, Reed M G, Fogler H S. Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 154(3): 249.
- [44] Karnland O, Olsson S, Nilsson U, et al. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2007, 32(1/7): 275.
- [45] McBride M B, Baveye P. Diffuse double-layer models, long-range forces, and ordering in clay colloids[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 1207.
- [46] Karnland O. Bentonite swelling pressure in strong NaCl solutions: correlation between model calculations and experimentally determined data [R]. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 1997.
- [47] Zhang F, Low P F, Roth C B. Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 173: 34.
- [48] Gens A, Alonso E E. A framework for the behavior of unsaturated expansive clays [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 1992, 29(6): 1013.
- [49] Guimaraes L. Analysis multi-component non-isothermal en medio poroso deformable no saturada[D]. Catalonia: Technical University of Catalonia, 2002.
- [50] Loret B, Hueckel T, Gajo A. Chemo-mechanical coupling in saturated porous media: elastic-plastic behaviour of homoionic expansive clays [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2002, 39(10): 2773.
- [51] Gajo A, Loret B, Hueckel T. Electro-chemo-mechanical couplings in saturated porous media: elastic-plastic behavior of heteroionic expansive clays[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2002, 39(16): 4327.
- [52] Chen G, Gallipoli G, Ledesma A. Chemo-hydro-mechanical coupled consolidation for a poroelastic clay buffer in a radioactive waste repository[J]. *Transport in Porous Media*, 2007, 69(2): 189.
- [53] Dominijanni A, Manassero M, Puma S. Coupled chemical-hydraulic-mechanical behaviour of bentonites [J]. *Géotechnique*, 2013, 63(3): 191.
- [54] Guimarães L D O N, Gens A, Sánchez M, et al. A chemo-mechanical constitutive model accounting for cation exchange in expansive clays[J]. *Géotechnique*, 2013, 63(3): 221.
- [55] 武文华, 李锡夔. 非饱和土的热-水力-力学本构模型及数值模拟[J]. *岩土工程学报*, 2002, 24(4): 411.  
WU Wenhua, LI Xikui. Constitutive model and numerical simulation of thermo-hydro-mechanical behavior in unsaturated soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2002, 24(4): 411.
- [56] 曹雪山. 非饱和膨胀土的弹塑性本构模型研究[J]. *岩土工程学报*, 2005, 27(7): 832.  
CAO Xueshan. Elastoplastic constitutive model of unsaturated expansive soils [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2005, 27(7): 832.
- [57] 孙德安. 非饱和土的水力和力学特性及其弹塑性描述[J]. *岩土力学*, 2009, 30(11): 3217.  
SUN Dean. Hydro-mechanical behaviours of unsaturated soils and their elastoplastic modeling[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 30(11): 3217.
- [58] 谢云, 陈正汉, 李刚. 考虑温度影响的重塑非饱和膨胀土非线性本构模型[J]. *岩土力学*, 2007, 28(9): 1937.  
XIE Yun, CHEN Zhenghan, LI Gang. Thermo-nonlinear model for unsaturated expansive soils[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2007, 28(9): 1937.
- [59] 刘泽佳, 李锡夔. 非饱和土化学-水力-力学耦合行为数值模拟[J]. *岩土力学*, 2008, 29(11): 2977.  
LIU Zejia, LI Xikui. The numerical modeling for the coupled chemo-hydro-mechanical behavior of unsaturated clay[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2008, 29(11): 2977.
- [60] Zheng L, Samper L, Montenegro L. A coupled THC model of the FEBEX in situ test with bentonite swelling and chemical and thermal osmosis[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 126(1/2): 45.
- [61] 周雷, 张洪武. 非饱和土化学-塑性耦合本构行为的数值模拟[J]. *岩土力学*, 2009, 30(7): 2133.  
ZHOU Lei, ZHANG Hongwu. Numerical simulation for chemo-plastic coupled constitutive behavior of partially saturated soils [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2009, 30(7): 2133.